

Connecting via Winsock to STN

Welcome to STN International! Enter x:X

LOGINID:sssptal626amd

PASSWORD:

TERMINAL (ENTER 1, 2, 3, OR ?):2

* * * * * Welcome to STN International * * * * *

NEWS 1 Web Page URLs for STN Seminar Schedule - N. America
NEWS 2 Apr 08 "Ask CAS" for self-help around the clock
NEWS 3 Jun 03 New e-mail delivery for search results now available
NEWS 4 Aug 08 PHARMAMarketLetter(PHARMAML) - new on STN
NEWS 5 Aug 19 Aquatic Toxicity Information Retrieval (AQUIRE)
now available on STN
NEWS 6 Aug 26 Sequence searching in REGISTRY enhanced
NEWS 7 Sep 03 JAPIO has been reloaded and enhanced
NEWS 8 Sep 16 Experimental properties added to the REGISTRY file
NEWS 9 Sep 16 CA Section Thesaurus available in CAPLUS and CA
NEWS 10 Oct 01 CASREACT Enriched with Reactions from 1907 to 1985
NEWS 11 Oct 24 BEILSTEIN adds new search fields
NEWS 12 Oct 24 Nutraceuticals International (NUTRACEUT) now available on
STN
NEWS 13 Nov 18 DKILIT has been renamed APOLLIT
NEWS 14 Nov 25 More calculated properties added to REGISTRY
NEWS 15 Dec 04 CSA files on STN
NEWS 16 Dec 17 PCTFULL now covers WP/PCT Applications from 1978 to date
NEWS 17 Dec 17 TOXCENTER enhanced with additional content
NEWS 18 Dec 17 Adis Clinical Trials Insight now available on STN
NEWS 19 Jan 29 Simultaneous left and right truncation added to COMPENDEX,
ENERGY, INSPEC
NEWS 20 Feb 13 CANCERLIT is no longer being updated
NEWS 21 Feb 24 METADEX enhancements
NEWS 22 Feb 24 PCTGEN now available on STN
NEWS 23 Feb 24 TEMA now available on STN
NEWS 24 Feb 26 NTIS now allows simultaneous left and right truncation
NEWS 25 Feb 26 PCTFULL now contains images
NEWS 26 Mar 04 SDI PACKAGE for monthly delivery of multifile SDI results
NEWS 27 Mar 19 APOLLIT offering free connect time in April 2003
NEWS 28 Mar 20 EVENTLINE will be removed from STN
NEWS 29 Mar 24 PATDPAFULL now available on STN
NEWS 30 Mar 24 Additional information for trade-named substances without
structures available in REGISTRY
NEWS 31 Mar 24 Indexing from 1957 to 1966 added to records in CA/CAPLUS
NEWS 32 Apr 11 Display formats in DGENE enhanced
NEWS 33 Apr 14 MEDLINE Reload

NEWS EXPRESS April 4 CURRENT WINDOWS VERSION IS V6.01a, CURRENT
MACINTOSH VERSION IS V6.0b(ENG) AND V6.0Jb(JP),
AND CURRENT DISCOVER FILE IS DATED 01 APRIL 2003
NEWS HOURS STN Operating Hours Plus Help Desk Availability
NEWS INTER General Internet Information

NEWS LOGIN Welcome Banner and News Items
NEWS PHONE Direct Dial and Telecommunication Network Access to STN
NEWS WWW CAS World Wide Web Site (general information)

Enter NEWS followed by the item number or name to see news on that specific topic.

All use of STN is subject to the provisions of the STN Customer agreement. Please note that this agreement limits use to scientific research. Use for software development or design or implementation of commercial gateways or other similar uses is prohibited and may result in loss of user privileges and other penalties.

* * * * * STN Columbus * * * * *

FILE 'HOME' ENTERED AT 10:57:42 ON 17 APR 2003

=> fil reg

COST IN U.S. DOLLARS

SINCE FILE

TOTAL

ENTRY

SESSION

FULL ESTIMATED COST

0.21

0.21

FILE 'REGISTRY' ENTERED AT 10:57:51 ON 17 APR 2003

USE IS SUBJECT TO THE TERMS OF YOUR STN CUSTOMER AGREEMENT.

PLEASE SEE "HELP USAGETERMS" FOR DETAILS.

COPYRIGHT (C) 2003 American Chemical Society (ACS)

Property values tagged with IC are from the ZIC/VINITI data file provided by InfoChem.

STRUCTURE FILE UPDATES: 16 APR 2003 HIGHEST RN 503266-82-8

DICTIONARY FILE UPDATES: 16 APR 2003 HIGHEST RN 503266-82-8

TSCA INFORMATION NOW CURRENT THROUGH JANUARY 6, 2003

Please note that search-term pricing does apply when conducting SmartSELECT searches.

Crossover limits have been increased. See HELP CROSSOVER for details.

Experimental and calculated property data are now available. See HELP PROPERTIES for more information. See STNnote 27, Searching Properties in the CAS Registry File, for complete details:
<http://www.cas.org/ONLINE/STN/STNOTES/stnotes27.pdf>

=>

Uploading 09977478.str

L1 STRUCTURE UPLOADED

=> d

L1 HAS NO ANSWERS

L1 STR

* STRUCTURE DIAGRAM TOO LARGE FOR DISPLAY - AVAILABLE VIA OFFLINE PRINT *

Structure attributes must be viewed using STN Express query preparation.

=> s l1 ful

FULL SEARCH INITIATED 10:58:07 FILE 'REGISTRY'
FULL SCREEN SEARCH COMPLETED - 17208 TO ITERATE

100.0% PROCESSED 17208 ITERATIONS
SEARCH TIME: 00.00.02

227 ANSWERS

L2 227 SEA SSS FUL L1

=>

Uploading 09977478.str

L3 STRUCTURE UPLOADED

=> d

L3 HAS NO ANSWERS

L3 STR

* STRUCTURE DIAGRAM TOO LARGE FOR DISPLAY - AVAILABLE VIA OFFLINE PRINT *

Structure attributes must be viewed using STN Express query preparation.

=> s l3 ful

FULL SEARCH INITIATED 10:59:59 FILE 'REGISTRY'
FULL SCREEN SEARCH COMPLETED - 17387 TO ITERATE

100.0% PROCESSED 17387 ITERATIONS
SEARCH TIME: 00.00.01

1 ANSWERS

L4 1 SEA SSS FUL L3

=> d

L4 ANSWER 1 OF 1 REGISTRY COPYRIGHT 2003 ACS
RN 86588-95-6 REGISTRY
CN .beta.-D-Glucopyranose, cyclic
4.fwdarw.3',6.fwdarw.2-(4,4',5,5',6,6'-
hexahydroxy[1,1'-biphenyl]-2,3'-dicarboxylate) 1,2,3-tris(3,4,5-
trihydroxybenzoate) (SCI) (CA INDEX NAME)
OTHER CA INDEX NAMES:
CN 13H-7,11-Metheno-6H-pyrano[2,3-d][2,6]benzodioxacyclotetradecin,
.beta.-D-glucopyranose deriv.
FS STEREOSEARCH
MF C41 H30 O26
LC STN Files: CA, CAPLUS

*** STRUCTURE DIAGRAM IS NOT AVAILABLE ***
1 REFERENCES IN FILE CA (1962 TO DATE)
1 REFERENCES IN FILE CAPLUS (1962 TO DATE)

=> fil caplus
COST IN U.S. DOLLARS

SINCE FILE	TOTAL
ENTRY	SESSION
298.78	298.99

FULL ESTIMATED COST

FILE 'CAPLUS' ENTERED AT 11:00:06 ON 17 APR 2003
USE IS SUBJECT TO THE TERMS OF YOUR STN CUSTOMER AGREEMENT.
PLEASE SEE "HELP USAGETERMS" FOR DETAILS.
COPYRIGHT (C) 2003 AMERICAN CHEMICAL SOCIETY (ACS)

Copyright of the articles to which records in this database refer is held by the publishers listed in the PUBLISHER (PB) field (available for records published or updated in Chemical Abstracts after December 26, 1996), unless otherwise indicated in the original publications. The CA Lexicon is the copyrighted intellectual property of the American Chemical Society and is provided to assist you in searching databases on STN. Any dissemination, distribution, copying, or storing of this information, without the prior written consent of CAS, is strictly prohibited.

FILE COVERS 1907 - 17 Apr 2003 VOL 138 ISS 16
FILE LAST UPDATED: 16 Apr 2003 (20030416/ED)

This file contains CAS Registry Numbers for easy and accurate substance identification.

=> s 14
L5 1 L4

=> d ibib abs hitstr

L5 ANSWER 1 OF 1 CAPLUS COPYRIGHT 2003 ACS
ACCESSION NUMBER: 1983:476851 CAPLUS
DOCUMENT NUMBER: 99:76851
TITLE: Tannins
PATENT ASSIGNEE(S): Nippon Shinyaku Co., Ltd., Japan
SOURCE: Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 16 pp.
CODEN: JXXXXF
DOCUMENT TYPE: Patent
LANGUAGE: Japanese
FAMILY ACC. NUM. COUNT: 1
PATENT INFORMATION:

PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
JP 58032875	A2	19830225	JP 1981-120372	19810730
JP 60011912	B4	19850328		

PRIORITY APPLN. INFO.: JP 1981-120372 19810730
AB Some forty tannins useful as metabolic regulators were isolated from myrica bark, cassia bark, betel-nuts, burnets, Trapa natans, beech bark, deer berry leaves, camphor trees, and chestnut bark. Thus, 6 kg myrica bark was extd. with 10 .times. 1 L AcOEt and chromatographed over Sephadex LH-20 using EtOH and 80% aq. MeOH as eluting agents to give 70 mg 3'-O-galloylprodelphinidin B-2 [86588-88-7], 0.02% 3,3'-di-O-galloylprodelphinidin [86588-89-8], and 0.04% 3,3'-di-O-galloylprodelphinidin B-9 [86631-40-5].
IT 86588-95-6
RL: BIOL (Biological study)
(as animal metabolic regulator from water nut)
RN 86588-95-6 CAPLUS
CN .beta.-D-Glucopyranose, cyclic
4.fwdarw.3',6.fwdarw.2-(4,4',5,5',6,6'-hexahydroxy[1,1'-biphenyl]-2,3'-dicarboxylate) 1,2,3-tris(3,4,5-trihydroxybenzoate) (9CI) (CA INDEX NAME)

*** STRUCTURE DIAGRAM IS NOT AVAILABLE ***

=> FIL STNGUIDE

COST IN U.S. DOLLARS

SINCE FILE

TOTAL

ENTRY

SESSION

FULL ESTIMATED COST

3.97

302.96

DISCOUNT AMOUNTS (FOR QUALIFYING ACCOUNTS)

SINCE FILE

TOTAL

ENTRY

SESSION

CA SUBSCRIBER PRICE

-0.65

-0.65

FILE 'STNGUIDE' ENTERED AT 11:01:54 ON 17 APR 2003

USE IS SUBJECT TO THE TERMS OF YOUR CUSTOMER AGREEMENT

COPYRIGHT (C) 2003 AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, JAPAN SCIENCE

AND TECHNOLOGY CORPORATION, AND FACHINFORMATIONSZENTRUM KARLSRUHE

FILE CONTAINS CURRENT INFORMATION.

LAST RELOADED: Apr 11, 2003 (20030411/UP).

=> fil reg

COST IN U.S. DOLLARS

SINCE FILE

TOTAL

ENTRY

SESSION

FULL ESTIMATED COST

0.60

303.56

DISCOUNT AMOUNTS (FOR QUALIFYING ACCOUNTS)

SINCE FILE

TOTAL

ENTRY

SESSION

CA SUBSCRIBER PRICE

0.00

-0.65

FILE 'REGISTRY' ENTERED AT 11:08:09 ON 17 APR 2003

USE IS SUBJECT TO THE TERMS OF YOUR STN CUSTOMER AGREEMENT.

PLEASE SEE "HELP USAGETERMS" FOR DETAILS.

COPYRIGHT (C) 2003 American Chemical Society (ACS)

Property values tagged with IC are from the ZIC/VINITI data file provided by InfoChem.

STRUCTURE FILE UPDATES: 16 APR 2003 HIGHEST RN 503266-82-8

DICTIONARY FILE UPDATES: 16 APR 2003 HIGHEST RN 503266-82-8

TSCA INFORMATION NOW CURRENT THROUGH JANUARY 6, 2003

Please note that search-term pricing does apply when conducting SmartSELECT searches.

Crossover limits have been increased. See HELP CROSSOVER for details.

Experimental and calculated property data are now available. See HELP PROPERTIES for more information. See STNote 27, Searching Properties in the CAS Registry File, for complete details:

<http://www.cas.org/ONLINE/STN/STNOTES/stnotes27.pdf>

=> s 86588-95-6/rn

L6

1 86588-95-6/RN

=> d

L6 ANSWER 1 OF 1 REGISTRY COPYRIGHT 2003 ACS
RN 86588-95-6 REGISTRY
CN .beta.-D-glucopyranose, cyclic
4.fwdarw.3',6.fwdarw.2- (4,4',5,5',6,6'-
hexahydroxy[1,1'-biphenyl]-2,3'-dicarboxylate) 1,2,3-tris(3,4,5-
trihydroxybenzoate) (SCI) (CA INDEX NAME)
OTHER CA INDEX NAMES:
CN 13H-7,11-Metheno-6H-pyrano[2,3-d][2,6]benzodioxacyclotetradecin,
.beta.-D-glucopyranose deriv.
FS STEREOSEARCH
MF C41 H30 O26
LC STN Files: CA, CAPLUS

*** STRUCTURE DIAGRAM IS NOT AVAILABLE ***
1 REFERENCES IN FILE CA (1962 TO DATE)
1 REFERENCES IN FILE CAPLUS (1962 TO DATE)

=>

---Logging off of STN---

=>

Executing the logoff script...

=> LOG Y

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 58-032875

(43)Date of publication of application : 25.02.1983

(51)Int.Cl.

C07D311/62
 C07D493/18
 C07H 13/08
 C07H 15/04
 C07H 15/18
 // A61K 31/35
 A61K 31/70
 A61K 35/78

(21)Application number : 56-120372

(71)Applicant : NIPPON SHINYAKU CO LTD

(22)Date of filing : 30.07.1981

(72)Inventor : NISHIOKA ITSUO

NONAKA GENICHIRO

(54) TANNIN

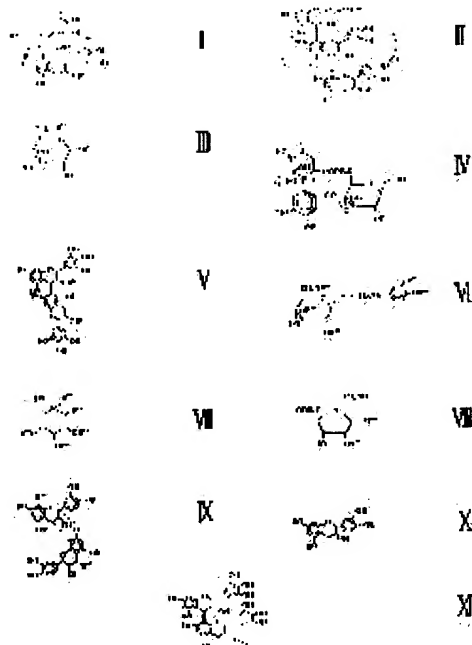
(57)Abstract:

NEW MATERIAL: A novel tannin selected from a group consisting of a compound shown by the formulal[R1 and R3 are H or OH; R2 and R4 are H or galloyl (G for short)], its methylate, a compound shown by the formula II (n is 2 or 3), a compound shown by the formula III (R5, R6, and R7 are H, methyl or G), a compound shown by the formula IV, a compound shown by the formula V (R8 and R9 are H or G), a compound shown by the formula VI (R11WR14 are H or G; R10 is H or OH), a compound shown by the formula VII (R15 is H or COOH; R16 is H or OH; R17WR19 are H or G), a compound shown by the formula VIII (R20 and R21 are H or methyl), and a compound shown by the formula IX (R22 and R23 are H or a group shown by the formula X (R is H or methyl).

EXAMPLE: 3'-O-Galloylprodelphinidin B-2 shown by the formula XI.

USE: An adjuvant for metabolism.

PROCESS: A plant such as myrica bark, chinese cinnamon, cowberry leaf, etc. is extracted with acetone, distributed with ethyl acetate and water, and subjected to column



chromatography, to give tannin.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—32875

⑨ Int. Cl. ³	識別記号	庁内整理番号	⑬ 公開 昭和58年(1983)2月25日
C 07 D 311/62		7169—4C	
493/18		7252—4C	発明の数 1
C 07 H 13/08		7252—4C	審査請求 有
15/04		7252—4C	
15/18		7252—4C	
// A 61 K 31/35	A E D		
31/70	A D D		
35/78		7138—4C	

(全16頁)

⑭ タンニン

⑯ 特 願 昭56—120372

⑰ 出 願 昭56(1981)7月30日

特許法第30条第1項適用

(1) 昭和56年3月10日発行日本薬学会第101
年会講演要旨集に発表(2) 昭和56年1月31日発行日本薬学会九州支
部例会第118回講演要旨集に発表

⑱ 発 明 者 西岡五夫

福岡市南区老司60番地

⑲ 発 明 者 野中源一郎

福岡市西区田島1丁目1番334
号

⑳ 出 願 人 日本新薬株式会社

京都市南区吉祥院西ノ庄門口町
14番地

㉑ 代 理 人 弁理士 片岡宏

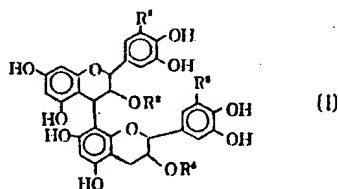
明 細 書

1. 発明の名称

タ ニ ニ ン

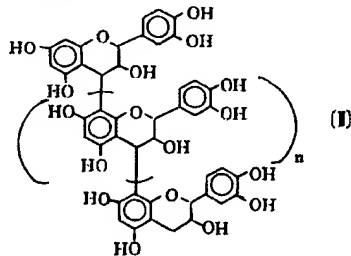
2. 特許請求の範囲

次の一般式(I)



(R¹, R²は同一の水素又は水酸基を表わし, R³, R⁴は同一
の若しくは異なって水素又はガロイル基(以下Gと略す。)
を表わす。)で表わされる化合物並びにそのメチレート。

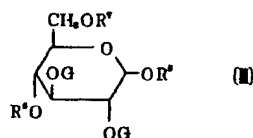
次の一般式(II)



(1)

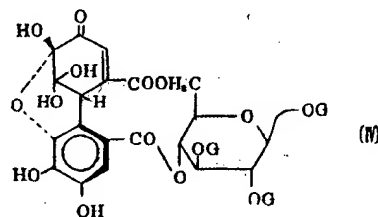
(nは2又は3を表わす。)で表わされる化合物。

次の一般式(III)



(R⁵, R⁶, R⁷は同一又は異なって、水素、メチル、又はG
を表わす。)で表わされる化合物。

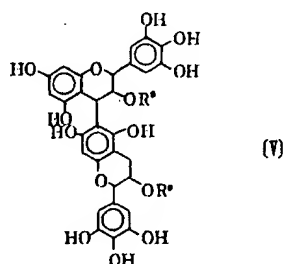
次の式(IV)



で表わされる化合物。

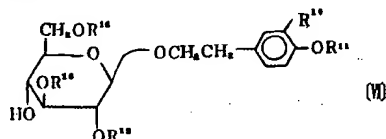
次の一般式(V)

(2)



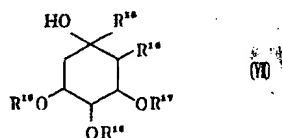
(R^1, R^2 は同一又は異なって水素又はGを表わす。)で表わされる化合物。

次の式(VI)



(R^1, R^2, R^3, R^4 は同一又は異なって水素又はGを表わし、 R^5 は水素又は水酸基を表わす。)で表わされる化合物。

次の一般式(VII)



(3)

で表わされる化合物により構成される群から選ばれる新規タンニン。

3.発明の詳細な説明

本発明は医薬品として有用なタンニン及びその製造法に関する。

タンニンは広く植物界に分布し、収れん作用のあるところから収れん薬として、また皮を革に変化させるなめし剤として多く用いられてきた。タンニンは分子量600~2000ほどで複雑な構造を有しており、単離精製の困難さとあいまって研究が遅れていた。

一方、従来よりうらじろがし等の酵素阻害作用等に基づく有用な医薬的効果が知られており、本発明者らは、多くの植物より新規のタンニンを単離取得して薬理効果を調べ、酵素阻害作用を見出した。本発明に係る化合物は、体中酵素蛋白と結合することによってその活性を低下させることが判っている。

本発明に係る化合物は、代謝調節剤として有用である。

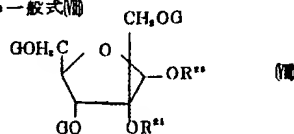
本発明に係る化合物はEugeninを除いてすべて文献未載の新規化合物である。

なお、Eugeninについて更に詳しく説明すれば、次のよ

(5)

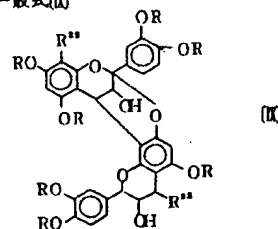
(R^1 は水素又は-COOHを表わし、 R^2 は水素又は水酸基を表わし、 R^3, R^4, R^5 は同一又は異なって水素又はGを表わす。)で表わされる化合物。

次の一般式(VIII)

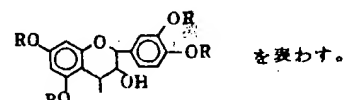


(R^1, R^2 は同一又は異なって水素又はメチルを表わす。)で表わされる化合物。

次の一般式(IX)



(R^1, R^2 は異なって、水素又は



Rは水素又はメチルを表わす。)

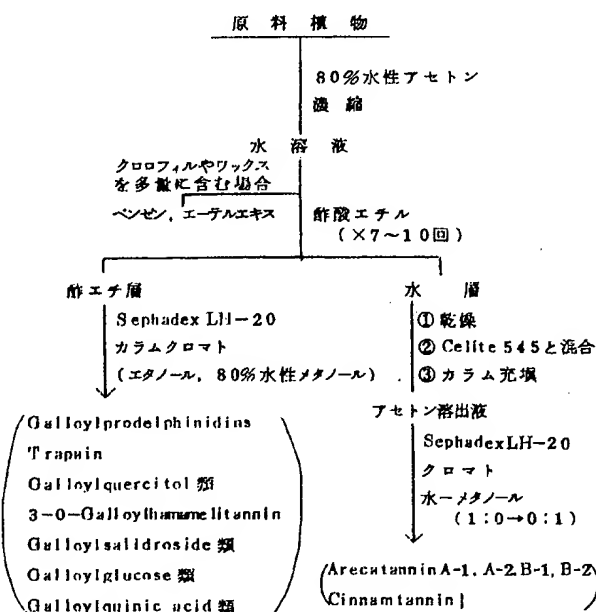
(4)

うである。すなわち本発明によれば、生ヒシ果皮1.6kg(乾燥物500gに相当)から7.7gもの大量のEugeninを取得することができる。既存の方法では、生薬正字500gより560gのEugeninが得られることが明らかにされているが、本発明は、ヒシ果皮という、でんぷんをとった残りの果皮廃物を利用することにより、しかも約14倍の収率でEugeninを得ることができるのである。

本発明に係る化合物は、楊梅皮、桂皮、板桐子、地榆、蓼実、ウラボシ果皮、コケモモ葉等の植物から、アセトンによる抽出、酢酸エチル：水の分配、カラムクロマト等公知の方法により容易に得ることができる。

本発明による抽出方法を総括して示せば例えば次のようである。

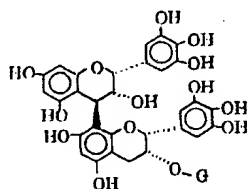
(6)



以下実施例を掲げて詳細に説明する。

(7)

この物質は、以下の化学構造式をもつものと決定され、3'-O-Galloylprodelphinidin B-2 と決定した。



(Gはgalloyl基 $\left[\begin{array}{c} \text{OH} \\ | \\ \text{C} \\ | \\ \text{OH} \end{array} \right]$ を表す。)

同様に、3,3'-Di-O-galloylprodelphinidin (収率 0.02%) (淡かっ色無定形粉末)を得た。

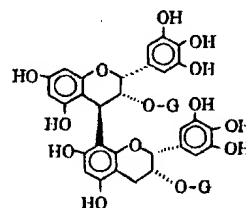
$[\alpha]_D^{25} - 60.9^\circ$ (C=0.87, acetone), $^1\text{H-NMR}$ (Acetone- d_6)
 δ : 2.98 (2H, m, 4'-H), 4-7.8 (1H, d, J=3Hz, 4-H), 4.96
 (1H, m, 3'-H), 5.40-5.56 (2H, m, 3-H, 2'-H), 5.50 (1H,
 S, 2-H), 5.96 (2H, m, 6.8-H), 6.11 (1H, S, 6'-H), 6.50
 (2H, S, 12, 16-H), 6.53 (2H, S, 12', 16'-H), 6.96
 (2H, S, gal, H), 7.07 (2H, S, gal, H)

(9)

実施例 1

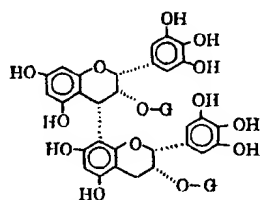
楊梅皮 6.0 kg を 80% の水性アセトン 5 ℓ で抽出し、アセトンを溜去後、水溶液を酢酸エチル 1 ℓ で約 10 回分液、酢酸エチル可溶部をあつめ、Sephadex LH-20 で溶媒エタノール、80% 水性メタノールを使い、カラムクロマト分離精製したところ 70 呼の淡茶色の無定形粉末を得た。 $[\alpha]_D^{25} + 73.2^\circ$ (C=0.93, MeOH) $^1\text{H-NMR}$ (acetone- d_6 +CD $_3$ OD)
 δ : 3.02 (2H, m, 4'-2H), 4.01 (1H, br, S, 3-H), 4.84 (1H, br, S, 4-H), 5.14 (2H, br, S, 2, 2'-H), 5.62 (1H, br, S, 3'-H), 5.92 (1H, S, 6'-H), 5.99 (2H, S, 6.8-H), 6.48 (2H, S, 12, 16-H), 6.66 (2H, S, 12', 16'-H), 7.04 (2H, S, gal, H), $^{13}\text{C-NMR}$ (acetone- d_6 +CD $_3$ OD) δ : 3.65 (C-4), ~~6.90 (C-4)~~ 69.0 (C-3'), 73.0 (C-3'), 76.8 (C-2), 77.8 (C-2'), 95.5 (C-6), 96.0 (C-6), 99.3, 101.2, 107.5 (C-8', 10, 10'), 106.2, 106.5 (C-12, 16, 12', 16'), 110.1 (2xgal, C-2), 121.3 (gal, C-1), 130.2, 131.3 (C-14, 14'), 132.8 (C-11, 11'), 138.9 (gal, C-4), 145.5 (2xgal, C-3), 146.0 (C-13, 15, 13', 15'), 154.2, 155.3, 155.7, 157.2, 157.7 (C-5, 7, 9, 5', 7', 9'), 166.0 (-COO)

(8)



同様に、3,3'-Di-O-Galloylprodelphinidin B-9 (収率 0.04%) (淡かっ色無定形粉末)を得た。

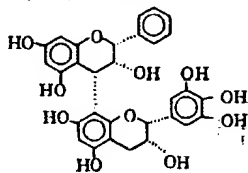
$[\alpha]_D^{25} - 022^\circ$ (C=1.29, MeOH), CMR (CD $_3$ OD) δ : 27.3 (t, C-4'), 36.1 (C-4), 69.2 (C-3'), 76.8 (C-3'), 79.0 (C-2), 81.7 (C-2), 96.1 (C-6), 97.4 (C-8), 98.5 (C-6), 99.8, 106.4, 107.1 (C-8, 10, 10'), 107.9 (C-12, 16, 12', 16'), 110.3 (gal, C-2), 120.7, 121.1 (gal, C-1), 130.1, 130.7 (C-14, 14'), 134.0, 134.2 (C-11, 11'), 140.0, 140.6 (gal, C-4), 145.7, 146.0 (gal, C-3, 5), 154.5, 155.0, 155.6, 156.5, 157.0, 158.1 (C-5, 7, 9, 5', 7', 9'), 167.1, 168.3 (-COO-)



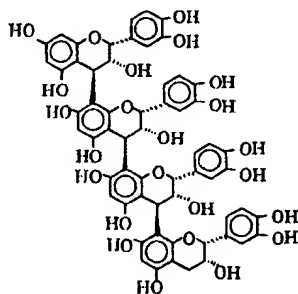
なお、3,3'-Dl-O-Galloylprodelphinidin B-9を tannase で加水分解すれば、以下の物質を得る(無色針状晶)。m.p. 234℃(dec.)

$[\alpha]_D^{25} + 95.3^\circ$ (C: 0.575, MeOH)

PMR(DMSO- d_6) ppm: 2.73(2H, m, 4'-H), 3.98(1H, br. s, 3-H), 4.12(1H, br. s, 3'-H), 4.23(1H, s, 2'-H), 4.32(1H, s, 4-H), 4.70(1H, s, 2-H), 5.65, 5.73(each 1H, d, J=2Hz, 6, 8-H), 5.89(1H, s, 6'-H), 6.34, 6.48(each 2H, s, 12, 16, 12', 16'-H)



01



Cinnamtannin I

実施例 3

びんろうじ 1.2 から実施例 1 と概同様の方法により、以下の物質 240 ㎎を得た。黄かっ色無定形粉末。

$[\alpha]_D + 98.6^\circ$ (Acetone, C=1.00)

PMR(Acetone- d_6 +D $_2$ O) ppm: 2.60-2.80(2H, m, C $_2$ H-H), 4.04-4.28(4H, m, C $_6$, C $_8$ -H), 4.72-4.88(3H, m, C $_6$, C $_8$ -H), 4.97(1H, d, J=8.0Hz, C $_2$ -H), 5.12(1H, br. s, C $_2$ -H), 5.20(1H, br. s, C $_2$ -H), 5.31(1H, br. s, C $_2$ -H), 5.96-6.20(5H in total, m, 6, 6', 6'', 8-H), 6.84-7.28(12H, m, Ar-H)

CMR(Acetone- d_6 +D $_2$ O) ppm: 3.68(C $_6$, C $_8$), 6.74(C $_2$),

03

実施例 2

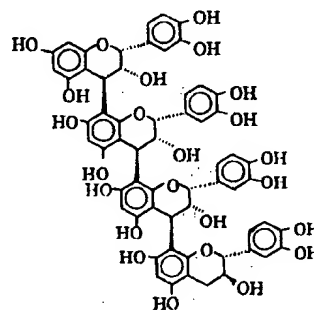
桂皮 9.7 ㎎から実施例 1 と概同様の方法により以下の物質 20 ㎎を得た。黄かっ色無定形粉末。

$[\alpha]_D^{25} + 95.7^\circ$ (C=0.465, acetone)

PMR(acetone- d_6) ppm: 2.87(2H, m, C $_2$ -H), 4.12(3H, br. s, C $_6$, C $_8$ -H), 4.38(1H, br. s, C $_2$ -H), 4.81-4.88(3H, m, C $_6$, C $_8$ -H), 5.05-5.27(4H, m, C $_6$, C $_8$ -H), 6.00, 6.04(5H in total, s, C $_6$, C $_8$ -H), 6.84-7.16(12H, m, Ar-H)
CMR(acetone- d_6) ppm: 2.82(C $_2$), 3.68(C $_6$, C $_8$), 6.60(C $_2$), 7.20, 7.23(C $_6$, C $_8$), 7.66(C $_6$, C $_8$), 7.89(C $_2$), 9.58, 9.60, 9.74(C $_6$, C $_8$), 10.03(C $_6$, C $_8$), 10.69(C $_6$, C $_8$), 11.45, 11.54(C $_6$, C $_8$), 11.88(C $_6$, C $_8$), 13.17, 13.19(C $_6$, C $_8$), 14.47, 14.50(C $_6$, C $_8$), 15.37, 15.42, 15.56, 15.60, 15.65, 15.71, 15.78(C $_6$, C $_8$)

02

7.14, 7.18, 7.28(C $_6$, C $_8$), 7.65(C $_6$, C $_8$), 8.13(C $_2$), 9.56, 9.61, 9.69(C $_6$, C $_8$), 10.04, 10.09, 10.14(C $_6$, C $_8$), 10.63, 10.73(C $_6$, C $_8$), 11.40, 11.48, 11.55(C $_6$, C $_8$), 11.86(C $_6$, C $_8$), 13.18(C $_6$, C $_8$), 14.45, 14.49, 14.51(C $_6$, C $_8$), 15.32, 15.40, 15.48, 15.58, 15.59, 15.64, 15.70, 15.76(C $_6$, C $_8$)



Arecatannin A-1

同様に、Arecatanninを得た。収率 0.01 希黄かっ色無定形粉末。

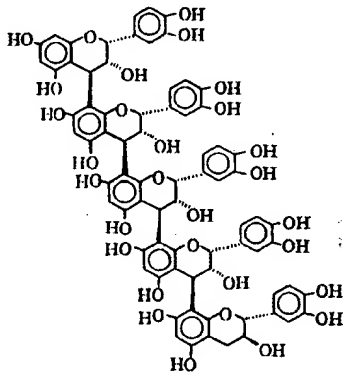
$[\alpha]_D + 117.2^\circ$ (Acetone, C=1.9)

PMR(Acetone- d_6 +D $_2$ O) ppm: 2.60-2.80(2H, m, C $_2$ H-H), 4.04-4.28(5H, m, C $_6$, C $_8$ -H), 4.76-4.92(4H, m, C $_6$, C $_8$ -H)

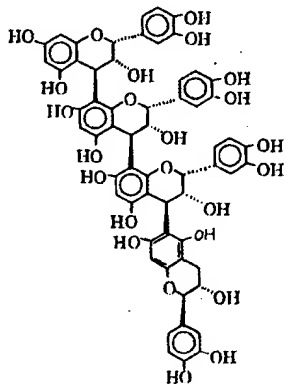
00

δ -H), 4.95 (1H d, $J=8.0\text{Hz}$, C_4' -H), 5.12 (1H br s, C_4 -H), 5.20-5.40 (3H m, $C_{4,4',4''}$ -H), 5.96-6.20 (6H in total, m, 8, 6, 6', 6'', 6''', 6''''-H), 6.64-7.28 (15H m, Ar-H)

CMR (Acetone- d_6 + D_2O) ppm: 36.9 ($C_{4,4',4''}$), 67.5 (C_4'), 76.5 ($C_{4,4',4''}$), 81.4 (C_4'), 95.7, 96.3, 97.1 ($C_{4,4',4''}$), 100.4, 101.3 ($C_{1,1',1'',1''',1''''}$), 106.5, 106.9, 107.2 ($C_{4,4',4''}$), 114.4, 114.5, 115.4 ($C_{1,1',1'',1''',1''''}$), 118.5 ($C_{4,4',4''}$), 131.7 ($C_{1,1',1'',1''',1''''}$), 144.5, 144.9 ($C_{1,1',1'',1''',1''''}$), 153.1, 154.0, 154.8, 155.3, 155.9, 156.2, 156.3, 157.0, 157.6 ($C_{1,1',1'',1''',1''''}$)



05



Arecatannin B-1

同様に、Arecatannin B-2 (収率 0.004%) (黄かっ色無定形粉末)を得た。

$[\alpha]_D + 86.3^\circ$ (Acetone, $C=0.04$)

PMR (Acetone- d_6 + D_2O) ppm: 2.60-3.0 (2H m, C_4' -H), 4.52 (1H d, $J=10\text{Hz}$, C_4'), 4.64 (2H br s, $C_{4,4'}$ -H), 4.76 (2H br s, $C_{4,4'}$ -H), 5.00-5.40 (4H m, $C_{4,4',4'',4'''}$ -H), 5.90-6.20 (6H in total, m, 8, 6, 6', 6'', 6''', 6''''-H), 6.50-7.20 (15H m, Ar-H)

07

Arecatannin A-2

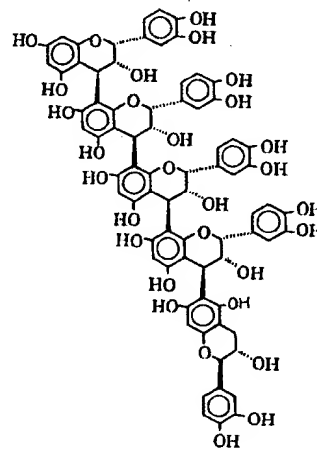
同様に、Arecatannin B-1 (収率 0.01%) (黄かっ色無定形粉末)を得た。

$[\alpha]_D + 134.8^\circ$ (Acetone, $C=1.00$)

PMR (Acetone- d_6 + D_2O) ppm: 2.60-3.0 (2H m, C_4' -H), 3.90-4.30 (4H m, $C_{4,4',4'',4'''}$ -H), 4.55 (1H d, $J=10\text{Hz}$, C_4' -H), 4.76 (1H br s, C_4' -H), 4.82 (1H br s, C_4' -H), 4.90 (1H br s, C_4' -H), 5.08-5.36 (3H m, $C_{4,4',4''}$ -H), 5.96-6.24 (5H in total, m, 6, 8, 6', 6'', 6'''-H), 6.64-7.28 (12H m, Ar-H)

CMR (Acetone- d_6 + D_2O) ppm: 37.1 ($C_{4,4',4''}$), 68.0 (C_4'), 71.0, 72.0, 72.7 ($C_{4,4',4''}$), 76.5 ($C_{4,4',4''}$), 82.1 (C_4'), 95.6, 96.0, 97.0 ($C_{4,4',4''}$), 100.0 (C_4'), 101.0, 101.2 ($C_{1,1',1'',1''',1''''}$), 106.8, 107.1, 107.3 ($C_{4,4',4''}$), 114.6, 115.1, 115.5 ($C_{1,1',1'',1''',1''''}$), 118.4, 119.8 ($C_{4,4',4''}$), 131.3, 131.5, 131.7 ($C_{1,1',1'',1''',1''''}$), 144.4, 144.6, 144.9, 145.0, 145.5 ($C_{1,1',1'',1''',1''''}$), 154.0, 154.3, 154.9, 155.9, 156.5, 157.0, 157.6 ($C_{1,1',1'',1''',1''''}$)

06



Arecatannin B-2

実施例 4

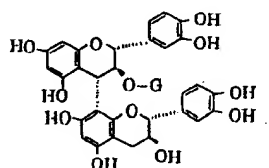
地輪 3.0 坪から実施例 1 と概同様の方法により、以下の物質 3.00 坪を得た。黄かっ色無定形粉末。

$[\alpha]_D^{25} - 170.1^\circ$ ($C=0.72$, Acetone)

PMR (DMSO- d_6 , 150°) ppm: 2.36 (1H dd, $J=16\text{Hz}$, 8Hz , C_4' -H), 2.70 (1H dd, $J=16\text{Hz}$, 5Hz , C_4' -H), 3.58 (1H m, C_4' -H), 4.43 (1H d, $J_{4,4'}=8\text{Hz}$, C_4' -H), 4.56 (1H d, $J_{4,4'}=$

08

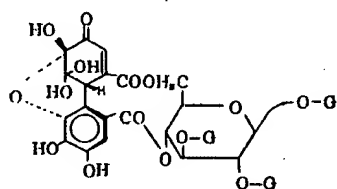
8Hz, C₄-H), 4.65(1H, d, J_{2,3}=7Hz, C₃-H), 5.71(1H, d, J_{4,5}=2Hz, C₅-H), 5.77(1H, d, J_{6,7}=2Hz, C₇-H), 5.88(1H, s, C₈-H), 5.92(1H, t, J=7Hz, C₉-H), 6.30-6.73(6H, m, C_{10,11,12,13,14,15}-H), 6.72(2H, s, galloyl-H) CMR(Acetone-d₆)ppm: 27.5(t, C₄'), 36.0(d, C₂), 68.1(d, C₆'), 72.9(d, C₂), 81.0, 81.9(each d, C₃, C₅'), 96.5, 97.2(each d, C_{8,9}), 100.4(s, C₁₀), 101.5(s, C₇'), 105.2(s, C₁₀'), 109.7(d, gal-C_{1,6}), 114.9, 115.3, 115.5, 116.9(each d, C_{11,12,13,14,15}'), 119.2, 120.3(each d, C_{10,11}'), 121.6(s, gal-C₃), 130.5, 131.3(each s, C₁₁, C₁₁'), 138.0(s, gal-C₄), 144.6, 144.8(each s, C_{12,13,14,15}'), 145.3(s, gal-C₅), 154.4, 154.6, 155.0, 155.3, 155.5, 156.7, 156.9, 157.6(each s, C_{12,13,14,15}'), 165.0(s, C=O)



3-O-galloylprocyanidin B-3

20

150.8(C-6'), 42.7(C-1'), 119.4(C-2'), 131.0(C-3'), 191.8(C-4'), 96.4(C-5'), 91.1(C-6'), 92.6(C-1), 70.9(C-2), 72.7(C-3), 68.9(C-4), 73.2(C-5), 65.7(C-6)



Trapain

20

上記物質に Me₂SO₄, K₂CO₃を加え、アセトン中で3時間還流すれば、約60%の収率でこのものの methylate が得られる。無定形粉末。[α]_D²⁰-170.0°(Me₂CO, C=0.72)

実施例 5

菱葉 1.6g から実施例 1 と概同様の方法により、以下の物質 1.8g を得た。黄色針状晶。

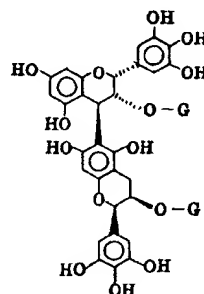
m.p. 248-250°C (decmp), [α]_D²⁰+106.2°(C=0.83, Acetone)

Anal Calcd for C₂₁H₁₈O₁₁·2H₂O: C, 49.71; H, 3.46 Found: C, 49.46; H, 3.78 ¹H-NMR(Acetone-d₆)δ: 7.16, 7.12, 7.06(each 2H, s, galloyl H), 6.36(1H, d, J=8Hz, C₁-H), 6.02(1H, t, J=10Hz, C₂-H), 5.80(1H, t, J=10Hz, C₃-H), 5.76(1H, t, J=10Hz, C₄-H), 5.16(1H, dd, J=6, 10Hz, C₅-H), 4.18(1H, d, J=10Hz, C₆-H), 4.40(1H, sextet, J=6, 10Hz, C₇-H), 4.66(1H, s, C₈-H), 0.82(1H, s, C₉-H), 6.40(1H, s, C₁₀-H), ¹³C-NMR(Acetone-d₆)δ: 168.2, 166.3, 166.0, 164.8, 164.1(-COO-), 119.6, 119.4, 118.9(galloyl C-1), 109.9(galloyl C-2, C-6), 145.7(galloyl C-3, C-5), 139.7, 139.3(galloyl C-4), 112.3(C-1'), 122.8(C-2'), 107.6(C-3'), 141.9(C-4'), 135.5(C-5'),

20

実施例 6

橘梅皮 6.0g から実施例 1 と概同様の方法により、以下の物質 300mg を得た。淡かっ色無定形粉末。[α]_D²⁰+57.4°(C=1.0, acetone), ¹H-NMR(acetone-d₆)δ: 3.05(2H, m, 4'-2H), 4.63(1H, s, 4-H), 4.90(1H, s, 3-H), 5.05(1H, s, 2'-H), 5.50(1H, s, 3'-H), 5.61(1H, s, 2-H), 6.61, 6.08, 6.19(each 1H, s, 6, 8, 8'-H), 6.54, 6.70(each 2H, s, 12, 16, 12', 16'-H), 7.06, 7.12(each 2H, s, gal. H)。



3,3'-Di-O-Galloyl prodelphinidin B-5

同様に、3,3'-Di-Galloyl prodelphinidin B-10 (収率 0.002%) (淡かっ色無定形粉末) を得た。

20

$(\alpha)_D^{25} + 17.4^\circ$ (C=1.16, acetone), $^1\text{H-NMR}$ (acetone- d_6)
 δ : 3.00(2H, s, 4'-2H), 4.66(1H, s, 4-H), 5.05 (1H, s, 2'-H), 5.15(1H, s, 3-H), 5.33(1H, s, 2-H), 5.58(1H, s, 3'-H), 6.00(1H, d, $J=2\text{Hz}$, 6-H), 6.12(1H, d, $J=2\text{Hz}$, 8-H), 6.16(1H, s, 8'-H), 6.53, 6.64(each 2H, s, 12, 16, 12', 16'), 7.04(4H, s, gal, H).

実施例 7

従来 1.6 号から実施例 1 と概同様の方法により、以下の

Galloyl glucose 類 30 号を得た。

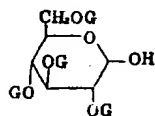
無色無定形粉末 $(\alpha)_D^{25} + 48.58^\circ$ (C=1.00, Me₂CO), $^1\text{H-NMR}$ (アセトン- d_6) δ : 6.98-7.20(6H, galloyl-H), 6.12 (1H, d, $J=8\text{Hz}$, C₁-H), 5.62(1H, t, $J=8\text{Hz}$, C₂-H), 5.42(1H, t, $J=8\text{Hz}$, C₃-H), 4.02(1H, br. t, $J=8\text{Hz}$, C₄-H), $^{13}\text{C-NMR}$ (アセトン- d_6) δ : 165.9, 165.4, 164.6(S, $\text{C}=\text{O}$), 145.5, 145.7(S, C_1), 121.0, 120.4, 119.8(S, C_2), 109.9(d, C_3), 139.3, 138.8, 138.6(S, C_4), 93.2(d, C₅), 78.3(d, C₆), 76.1(d, C₇), 71.6(d, C₈), 69.1(d, C₉), 61.7(t, C₁₀),

24

地検から同様に 2, 3, 4, 6-Tetra-O-galloyl glucose (収率 0.01%)を得る。黄かっ色無定形粉末。

PMR(acetone- d_6) ppm: 4.14~4.70(3H, m, C₁-H, C₂-H), 5.16(dd, $J=10\text{Hz}$, 4Hz, α -C₃-H), 5.55(t, $J=10\text{Hz}$, α , C₄-H), 5.62(d, $J=4\text{Hz}$, α , C₅-H), 5.80(t, $J=10\text{Hz}$, β -C₆-H), 6.12(t, $J=10\text{Hz}$, α -C₇-H), 6.95~7.20

(8H, m, galloyl-H)。



実施例 8

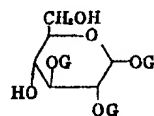
ウラジログシ皮 6.3 号より実施例 1 と概同様の方法により以下の物質 45 号を得た。

無色無定形粉末。 $(\alpha)_D^{25} - 102.6^\circ$ (C=0.32, acetone)

PMR(acetone- d_6) ppm: 2.10-2.50(4H, m, C₂, 6-H), 4.50(1H, d-like, $J=4\text{Hz}$, C₁-H), 5.25(1H, dd, $J=7$, 4Hz, C₃-H), 5.60-5.93(1H, m, C₄-H), 7.05, 7.11 (each 2H, s, gal, H)。
 CMR(acetone- d_6) ppm: 38.0(C₁), 39.0(C₂), 68.5(C₃), 68.7(C₄), 75.2(C₅), 75.5(C₆), 109.7, 109.8(gal, C₇, 8), 120.6(gal, C₉×2), 138.7(gal, C₁₀×2), 145.5(gal, C₁₁×2),

25

1, 2, 3-Tri-O-galloyl glucose

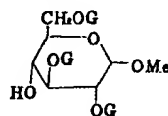


地検から同様の方法により、Methyl-2,3,6-Tri-O-

galloyl glucose (無色無定形粉末)を得る。収率 0.001%

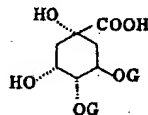
$(\alpha)_D^{25} + 84.3^\circ$ (C=1.0 acetone)

PMR(acetone- d_6) ppm: 3.44(3H, s, -OCH₃), 3.90~3.96(2H, m, C₁-H, C₂-H), 4.56(2H, m, C₃-2H), 4.76(1H, d, $J=8\text{Hz}$, C₄-H), 5.16(1H, d, d, C₅-H), 5.50(1H, m, C₆-H), 7.02, 7.19(6H, each s, galloyl-H)。
 CMR(acetone- d_6) ppm: 56.8(s, OCH₃), 64.0(t, C₁), 69.6(d, C₂), 72.5(d, C₃), 74.8(d, C₄), 76.1(d, C₅), 102.2(d, C₆), 109.7(d, -galloyl-C₇, 8), 120.4, 120.5, 120.9(each, s, galloyl-C₉), 138.8(s, galloyl-C₁₀), 145.7, 145.5(each s, galloyl-C₁₁, 12), 165.8, 166.6, 166.9(each s, -COO-)。



26

166.3, 166.6(-COO-), 177.5(-COOH)。

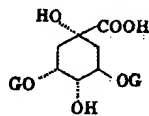


3, 4-Di-O-galloyl quinic acid.

同様にして 3,5-Di-O-galloyl quinic Acid 無色無定形粉末 (収率 0.006%)を得た。

$(\alpha)_D^{25} - 63.0^\circ$ (C=0.20, acetone)

PMR(acetone- d_6) ppm: 2.33(4H, d-like, $J=7\text{Hz}$, C₁, 6-H), 4.14(1H, dd, $J=7.4\text{Hz}$, C₂-H), 5.40-5.68(2H, m, C₃, 4-H), 7.13, 7.19(each 2H, s, gal, H)。
 CMR(acetone- d_6) ppm: 35.7(C₁), 37.5(C₂), 70.1(C₃), 72.0(C₄), 72.1(C₅), 74.2(C₆), 109.8(gal, C₇, 8×2), 121.4, 121.9(gal, C₉), 138.3, 138.6(gal, C₁₀), 145.5(gal, C₁₁×2), 166.1(-COO-×2), 175.8(-COOH)。



27

実施例9

ウラジロガン皮 6.3g を水性アセトン 5ℓ で抽出し、酢酸エテル 1ℓ で分液、酢酸エテル可溶部をあつめ、Sephadex LH-20 でカラムクロマト分離をくり返し精製したところ、以下の Galloyl salidroside 類を得た。

1. 黄かっ色無定形粉末 (収率 0.001%)

$(\alpha)_D + 4.5$ ($C=0.5$, MeOH)

PMR(CO₂OD) ppm: 2.83 (2H, t, $J=7$ Hz, $-\text{CH}_2-\phi$), 3.3-4.2 (glu. C_{4,5,6}-H), 4.42 (1H, d, $J=8$ Hz, anom. H), 5.12 (1H, t, $J=10$ Hz), 6.68 (2H, d, $J=8$ Hz, C₆-H), 7.50 (2H, d, $J=8$ Hz, C_{7,8}-H), 7.12 (2H, s, gal. H), CMR(CD₃OO) ppm: 76.2 (t, $-\text{CH}_2-\phi$), 12.3 (t, glu. C₁), 69.7 (d, glu. C₁), 72.1 (t, $-\text{CH}_2-\phi$), 73.4 (d, glu. C₁), 77.6 (d, glu. C₁), 79.0 (d, glu. C₂), 104.0 (d, C₁), 110.2 (gal. C_{1,2}), 115.9 (d, C_{3,4}), 121.5 (s, gal. C₁), 130.5 (s, C₁), 130.7 (s, C_{3,4}), 139.4 (s, gal. C₁), 146.0 (s, gal. C_{3,4}), 153.6 (s, C₁), 167.9 (s-COO-).

(27)

CMR(acetone-d₆) ppm: 35.7 ($-\text{CH}_2\phi$), 63.5 (glu. C₁), 71.5 (glu. C₁), 72.0 (OCH₃), 72.5 (glu. C₁), 74.5 (glu. C₁), 75.2 (glu. C₁), 103.6 (glu. C₁), 109.7, 109.9 (gal. C_{1,2}), 115.7 (C_{3,4}), 120.5, 120.8 (gal. C₁), 126.9 (C₁), 130.4 (C_{3,4}), 145.7 (gal. C_{3,4} × 2), 155.9 (C₁), 166.5, 166.8 (s-COO-).

4. 無色無定形粉末 (収率 0.002%)

$(\alpha)_D - 21.0^\circ$ ($C=0.31$, acetone)

PMR(acetone-d₆) ppm: 2.91 (2H, t, $J=7$ Hz, $-\text{CH}_2\phi$), 3.10-4.12 (glu. C_{4,5,6}-H), 4.36 (1H, dd, $J=12$, 6Hz, glu. C₅-H), 4.40 (1H, d, $J=8$ Hz, anom. H), 4.58 (1H, dd, $J=12$, 2Hz, glu. C₆-H), 7.07 (2H, d, $J=8$ Hz, C_{7,8}-H), 7.19 (2H, d, $J=8$ Hz, C_{7,8}-H), 7.19 7.26 (each, 2H, s, gal. H), CMR(acetone-d₆) ppm: 36.0 ($-\text{CH}_2\phi$), 64.5 (glu. C₁), 71.0 (glu. C₁, $-\text{OCH}_3-$), 74.2 (glu. C₁), 74.5 (glu. C₁), 77.2 (glu. C₁), 103.6 (glu. C₁), 109.6, 110.0 (gal. C_{1,2}), 120.3, 121.0 (gal. C₁), 121.1 (C_{3,4}), 130.4 (C₁), 136.8 (C₁), 138.7, 139.3 (gal. C₁), 145.7, 145.8 (gal. C_{3,4}), 150.1 (C₁), 165.7, 167.0 (s-COO-).

(28)

2. 淡黄針状晶 (収率 0.5%)

mp. 116-117°C

$(\alpha)_D + 15.1^\circ$ ($C=0.9$, acetone)

PMR(acetone-d₆) ppm: 2.78 (2H, t, $J=7$ Hz, $-\text{CH}_2-\phi$), 3.30-4.10 (glu. C_{4,5,6}-H), 4.40 (1H, d, $J=8$ Hz, anom. H), 4.41 (1H, d, $J=12$, 4Hz, glu. C₅-H), 4.58 (1H, d, $J=12$, 2Hz, glu. C₆-H), 6.72 (2H, d, $J=8$ Hz, C_{7,8}-H), 7.03 (2H, d, $J=8$ Hz, C_{7,8}-H), 7.17 (2H, s, gal. H), CMR(acetone-d₆) ppm: 35.7 (t, $-\text{CH}_2-\phi$), 64.4 (t, glu. C₁), 71.0 (t, $-\text{OCH}_3$), 71.4 (d, glu. C₁), 109.6 (d, gal. C_{1,2}), 115.6 (d, C_{3,4}), 121.0 (s, gal. C₁), 129.7 (s, C₁), 130.3 (d, C_{3,4}), 145.6 (s, gal. C_{3,4}), 155.9 (s, C₁), 166.9 (s, s-COO-).

3. 無色無定形粉末 (収率 0.002%)

$(\alpha)_D + 20.9^\circ$ ($C=0.3$, acetone)

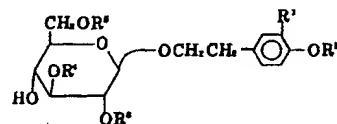
PMR(acetone-d₆) ppm: 2.80 (2H, t, $J=7$ Hz, $-\text{CH}_2-\phi$), 3.32-4.04 (glu. C_{4,5,6}-H), 4.20 (1H, dd, $J=12$, 4Hz, glu. C₅-H), 4.42 (1H, dd, $J=12$, 3Hz, glu. C₆-H), 4.50 (1H, d, $J=8$ Hz, anom. H), 5.13 (1H, t, $J=8$ Hz, C_{7,8}-H), 7.04 (2H, d, $J=8$ Hz, C_{7,8}-H), 6.71 (1H, d, $J=8$ Hz, C_{7,8}-H), 7.14, 7.16 (each 2H, s, gal. H).

(29)

5. 淡黄無定形粉末 (収率 0.004%)

$(\alpha)_D - 36.2^\circ$ ($C=0.24$, acetone)

PMR(acetone-d₆) ppm: 2.75 (2H, t, $J=8$ Hz, $-\text{CH}_2\phi$), 3.2-4.08 (glu. C_{4,5,6}-H), 4.39, 4.58 (each 1H, dd, $J=12$, 12Hz, glu. C₅-H), 4.40 (1H, d, $J=8$ Hz, anom. H), 6.53 (1H, dd, $J=8$, 2Hz, C₇-H), 6.71 (1H, d, $J=8$ Hz, C₈-H), 6.74 (1H, d, $J=2$ Hz, C₇-H), 7.17 (2H, s, gal. H).



	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵
1	H	H	H	G	H
2	H	H	H	H	G
3	H	H	G	H	G
4	H	G	H	H	G
5	OH	H	H	H	G

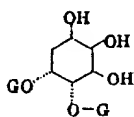
実施例 10

実施例 9 と概同様の方法により、ウラジログシ皮より、以下の galloyl quercitol 類を得た。

1. 無色無定形粉末 (収率 0.7 %)

$[\alpha]_D - 107.2^\circ$ (C=0.67, MeOH)

PMR(acetone- d_6 + CD_3OD) ppm: 2.04–2.20 (2H, m, C_1 -H), 3.29–4.16 (3H, m, $C_{1,2,3}$ -H), 5.38 (1H, dd, J=10, 6Hz, C_1 -H), 5.60 (1H, t, J=10Hz, C_1 -H), 6.98, 7.04 (each 2H, s, gal. H),
CMR(acetone- d_6 + CD_3OD) ppm: 32.7 (t, C_3), 69.4 (d, C_1), 70.7 (d, C_2), 71.4 (d, C_5), 73.9 (d, C_2), 75.6 (d, C_1), 109.7, 109.8 (d, gal. $C_{1,2}$), 121.1, 121.3 (s, gal. C), 138.6 (s, gal. C \times 2), 145.8 (s, gal. $C_{3,5}$ \times 2), 166.6, 167.4 (s, -COO-)



4,5-Di-O-galloyl quercitol

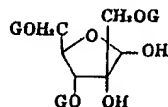
30

C, 49.56 : H, 4.00

Found C, 49.47 : H, 4.05

PMR(acetone- d_6) ppm: 5.30 (d, J=8Hz, α - C_1 -H or β - C_1 -H), 5.50, 5.52 (each s, α - C_1 -H, β - C_1 -H), 5.64 (d, J=8Hz, α - C_1 -H or β - C_1 -H), 7.04–7.40 (6H, m, galloyl. H).

CMR(CD_3OD) ppm: 65.0 (α - C_1), 66.8 (β - C_1), 67.0 (α - C_1), 67.2 (β - C_1), 73.6 (α - C_1), 75.6 (β - C_1), 78.9 (α - C_1), 79.3 (β - C_1), 81.5 (α , β - C_1), 98.4 (α - C_1), 103.1 (β - C_1), 110.1 (galloyl- C_1 , C_2), 120.2, 120.5, 120.7, 121.0 (galloyl- C_1), 139.7 (galloyl- C_1), 146.1 (galloyl- C_1 , C_2), 167.5, 167.7, 167.9, 168.1 (-COO-).



3-O-Galloyl hamamelittannin

なお、このものと $MeSO_4$, K_2CO_3 とをアセトン中 3 時間還流すれば、60–70 分の収率でこのものの methylate (無色無定形粉末) が得られる。

$[\alpha]_D^{25} + 22.5$ (C=0.32, $CHCl_3$)

33

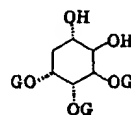
2. 無色針状品 (収率 0.006 %)

mp 255–258 $^\circ$

$[\alpha]_D - 10.5^\circ$ (C=0.68, acetone)

PMR(acetone- d_6) ppm: 2.10–2.30 (2H, m, C_1 -H), 4.18, 4.29 (each 1H, s-like, $C_{1,2}$ -H), 5.40–5.76 (2H, m, $C_{3,5}$ -H), 5.90 (1H, t, J=10Hz, C_1 -H), 7.00, 7.05, 7.08 (each 2H, s, gal. H).

CMR(acetone- d_6) ppm: 32.3 (t, C_3), 69.3 (d, C_1), 71.2 (d, $C_{1,2}$), 72.4 (d, C_1), 73.2 (d, C_2), 109.7 (d, gal. $C_{3,5}$ \times 3), 120.5 (s, gal. C_1 \times 3), 138.9 (s, gal. C_2 \times 3), 145.5 (s, gal. $C_{3,5}$ \times 3), 166.5 (s, -COO- \times 2), 167.1 (s, -COO-).



3,4,5-Tri-O-galloyl quercitol

実施例 11

地榆より実施例 9 と概同様の方法により、以下の物質を得た。

黄かっ色結晶。mp. 209–210 $^\circ$ (収率 0.002 %)

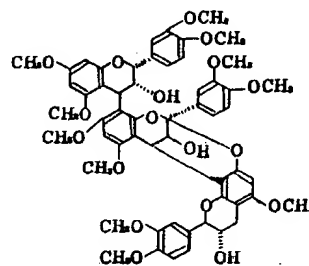
$[\alpha]_D + 38.8^\circ$ (H_2O -acetone, 8:2, C=0.79)

Anal. Calcd. for $C_{27}H_{30}O_{11} \cdot H_2O$

32

実施例 12

コケモモ葉 1.8 kg をアセトン 3 l で温浸し、アセトンを留去後、水に溶解し、酢酸エチル (1 l) で数回分配した。酢エチ移行部を Sephadex LH-20 のカラムクロマトにかけ、くり返し分離し、以後 Me_2SO と K_2CO_3 を用い常法によりメチル化して以下の物質を得た。

1. 無色無定形粉末, $[\alpha]_D + 72.7^\circ$ 

Proton-NMR ($PhNO_2$ - d_5 , 150 $^\circ$)

2.65 (1H, dd, J=8, 16Hz, C_1 -H)

3.18 (1H, dd, J=6, 16Hz, C_2 -H)

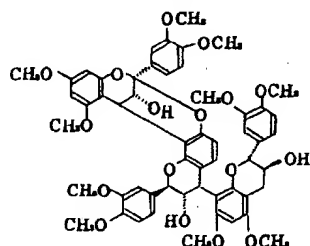
3.54–3.96 (OMe \times 11)

4.48 (1H, d, J=8Hz, C_1 -H)

4.60 (1H, m, C_1 -H)

34

- 4.92 (1H, d, $J=2\text{Hz}$, C_1-H)
 5.03 (1H, $J=2\text{Hz}$, $C_1'-H$)
 5.90 (1H, pr. s. C_1-H)
 6.14 (1H, d, $J=2\text{Hz}$, C_1-H)
 6.29 及び 6.44 (each 1H, s, $C_2, C_2'-H$)
 6.38 (1H, d, $J=2\text{Hz}$, C_1-H)
 2. 無色無定形粉末, $[\alpha]_D +107.9^\circ$



Proton-NMR(PhNO_2-d_5 , 150V)

- 2.68 (1H, dd, $J=8, 16\text{Hz}$, C_1-H)
 3.18 (1H, dd, $J=6, 16\text{Hz}$, $C_1'-H$)
 3.24 ~ 3.99 (OMe $\times 11$)
 4.46 (1H, d, $J=8\text{Hz}$, C_2-H)
 6.08 (1H, d, $J=2\text{Hz}$, C_1-H)

図

手続補正書(自発)

昭和56年9月25日

特許庁長官 島田 春樹 殿

1. 事件の表示

昭和56年特許願第120372号

2. 発明の名称

タンニン

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 〒601 京都市南区吉祥院西ノ庄門口町14番地

名称 (415) 日本新薬株式会社

取締役社長 森下 弘

4. 代理人

居所 〒601 京都市南区吉祥院西ノ庄門口町14番地

日本新薬株式会社内

氏名 (6136) 弁護士 片岡 五郎

5. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

6. 補正の内容

- (1) 明細書第7頁に掲げる図中「酢エナ層」と示した欄の矢印

(1)

特開昭58-32875(10)

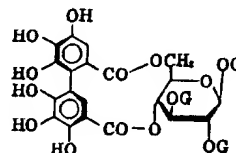
6.24 及び 6.45 (each 1H, s, $C_2, C_2'-H$)

6.35 (1H, d, $J=2\text{Hz}$, C_1-H)

実施例 13

麦の果皮 1.6 kg をアセトン 3 ℓ で抽出し、アセトンを留去後水溶液を酢酸エチル (1 ℓ) で分配する。

酢エチ移行部を Sephadex LH-20 カラムクロマトに付し、以下の構造式を有する Eugenilin 7.7 g を単離した。



以上

図

下方かっこ内4行目に「3-O-Galloyl...」とあるうち、「-O-」を「-O-」に訂正する。

(2) 明細書第8頁第7行目に「 $C=0.93$ 」とあるのを「 $c=0.93$ 」に訂正する。

(3) 明細書第8頁第8行から第12行にかけて、9箇所にわたって「S,」とあるのを、すべて「s,」に訂正する。

(4) 明細書第9頁第2行に「O-Galloyl...」とあるうち、「O-」を「O-」に訂正する。

(5) 明細書第9頁下から8行目に「3, 3'-Di-O-galloyl...」とあるのを、「3, 3'-Di-O-Galloyl...」に訂正する。

(6) 明細書第9頁下から6行目に「 $C=0.87$ 」とあるのを、「 $c=0.87$ 」に訂正する。

(7) 明細書第9頁下から5行目に「4-78」とあるのを、「4.78」に訂正する。

(8) 明細書第9頁下から3行目から最下行にかけて、6箇所にわたって「S,」とあるのをすべて「s,」に訂正する。

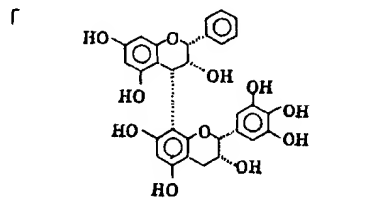
(9) 明細書第10頁下から9行目に「 $C=1.29$ 」とあるのを「 $c=1.29$ 」に訂正する。

(10) 明細書第11頁第5行に「($C: 0.575$, MeOH)」とあるのを、「($c=0.575$, MeOH)」に訂正する。

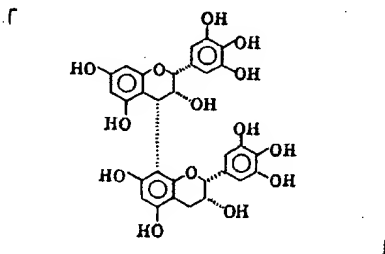
(2)

(1) 明細書第11頁第6行から第10行まで7箇所にわたって「S,」とあるのを、すべて「s,」に訂正する。

(2) 明細書第11頁最下行に掲げる化学構造式



を、



に訂正する。

(3) 明細書第12頁第4行に「(C=0.465, acetno)」とあるのを、「(c=0.465, acetone)」に訂正する。

(4) 明細書第12頁第6行から第8行にかけて3箇所にわたって

(3)

に訂正する。

(5) 明細書第20頁第14行に「C₁-H_a), 4.18 (1H, d, J=10Hz, C₁-H_a)」とあるのを、「C₁-H_a), 4.18 (1H, d, J=10Hz, C₁-H_b)」に訂正する。

(6) 明細書第22頁第3行に「C=」とあるのを、「c=」に訂正する。

(7) 明細書第22頁第5行から第9行にかけて5箇所にわたって「S,」とあるのをすべて「s,」に訂正する。

(8) 明細書第22頁下から2行目に「3, 3'-Di-Galloyl」とあるのを、「3, 3'-Di-O-Galloyl」に訂正する。

(9) 明細書第23頁第2行から第6行にかけて5箇所にわたって「S,」とあるのをすべて「s,」に訂正する。

(10) 明細書第23頁第10行に「C: 1.00, Me₂CO」とあるのを、「c=1.00, Acetone」に訂正する。

(11) 明細書第23頁下から4行目から、下から2行目にかけて4箇所にわたって「S,」とあるのをすべて「s,」に訂正する。

(12) 明細書第24頁第5行に「C=1.0」とあるのを、「c=1.0」に訂正する。

(13) 明細書第24頁第6行から第15行にかけて10箇所にわたって

(5)

特開昭58-32875(14)

て「S,」とあるのをすべて「s,」に訂正する。

(14) 明細書第13頁下から8行目に「C=1.00」とあるのを、「c=1.00」に訂正する。

(15) 明細書第14頁下から5行目の「Arecatannin」のあとに、「A-2」を挿入する。

(16) 明細書第14頁下から3行目に「C=1.9」とあるのを「c=1.9」に訂正する。

(17) 明細書第16頁第4行に「C=1.00」とあるのを「c=1.00」に訂正する。

(18) 明細書第16頁第12行の「95.6,」のあとに「9」とあるのを抹消する。

(19) 明細書第17頁下から6行目に「C=0.04」とあるのを「c=0.04」に訂正する。

(20) 明細書第18頁下から4行目に「C=0.72」とあるのを「c=0.72」に訂正する。

(21) 明細書第19頁最下行に、「3-O-galloyl ...」とあるのを、「3-O-Galloyl」に訂正する。

(22) 明細書第20頁第3行に「Me₂CO, C=0.72」とあるのを、「Acetone, c=0.72」に訂正する。

(23) 明細書第20頁第7行に「C=0.83」とあるのを、「c=0.83」

(4)

て「S,」とあるのをすべて「s,」に訂正する。

(24) 明細書第25頁下から8行目に「C=0.32」とあるのを、「c=0.32」に訂正する。

(25) 明細書第25頁下から4行目に「S,」とあるのを「s,」に訂正する。

(26) 明細書第26頁第6行に「C=0.20」とあるのを「c=0.20」に訂正する。

(27) 明細書第26頁第9行に「S,」とあるのを「s,」に訂正する。

(28) 明細書第27頁第7行に「C=0.5」とあるのを「c=0.5」に訂正する。

(29) 明細書第27頁第8行に「CO₂OD」とあり、同頁第12行に「CD, OD」とあるのを、両方とも「CD₂OD」に訂正する。

(30) 明細書第27頁第10行「J=10Hz」のあとに、「glu, C₁-H」を挿入する。

(31) 明細書第28頁第3行に「C=0.9」とあるのを、「c=0.9」に訂正する。

(32) 明細書第28頁第8行に「S,」とあるのを「s,」に訂正する。

(33) 明細書第28頁第14行に「C=0.3」とあるのを、「c=

(8)

昭和56年11月7日

特許庁長官 島田 春樹 殿

0.3」に訂正する。

(44) 明細書第29頁第8行に「C=0.31」とあるのを、「c=0.31」に訂正する。

(45) 明細書第30頁第2行に「C=0.24」とあるのを、「c=0.24」に訂正する。

(46) 明細書第31頁第5行に「C=0.67」とあるのを、「c=0.67」に訂正する。

(47) 明細書第32頁第3行に「C=0.68」とあるのを、「c=0.68」に訂正する。

(48) 明細書第32頁下から2行目に「C=0.79」とあるのを、「c=0.79」に訂正する。

(49) 明細書第33頁最下行に「C=0.32」とあるのを、「c=0.32」に訂正する。

以上

1. 事件の表示

昭和56年特許願第120,372号

2. 発明の名称

タンニン

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 〒601 京都市南区吉祥院西ノ庄門口町14番地

名称 (415) 日本新薬株式会社

取締役社長 森下 弘

4. 代理人

居所 〒601 京都市南区吉祥院西ノ庄門口町14番地

日本新薬株式会社内

氏名 (6136) 弁護士 片岡 栄

5. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄

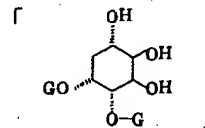
6. 補正の内容

(1) 明細書第26頁第2行目に掲げる化学構造式

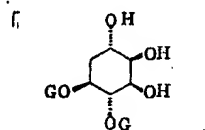
(1)



(3) 明細書第31頁下から2行目に掲げる化学構造式

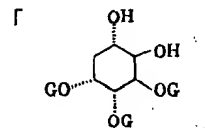


を、

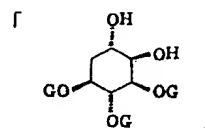


に訂正する。

(4) 明細書第32頁第12行に掲げる化学構造式

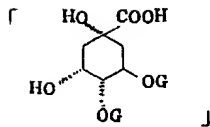


を、

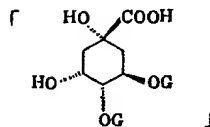


に訂正する。

(7)

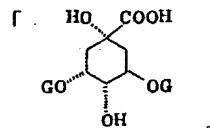


を、

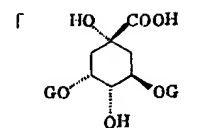


に訂正する。

(2) 明細書第26頁最下行に掲げる化学構造式



を、

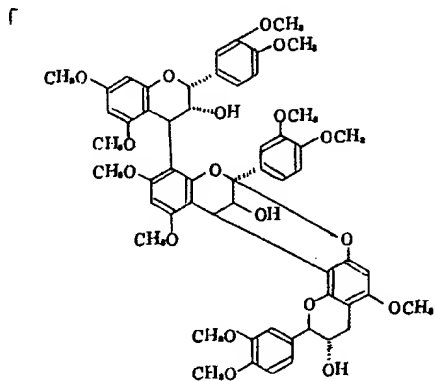


に訂正する。

(2)

(3)

(5) 明細書第34頁第8行に掲げる化学構造式



を、

(4)

手続補正書（自発）

昭和56年12月2日

特許庁長官 鳥田 春樹 殿

1. 事件の表示

昭和56年特許願第120372号

2. 発明の名称

タンニン

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 〒601 京都市南区吉祥院西ノ庄門口町14番地

名称 (415) 日本新薬株式会社

取締役社長 森 下 弘

4. 代理人

住所 〒601 京都市南区吉祥院西ノ庄門口町14番地

日本新薬株式会社内

氏名 (6136) 弁理士 片 岡

5. 補正の対象

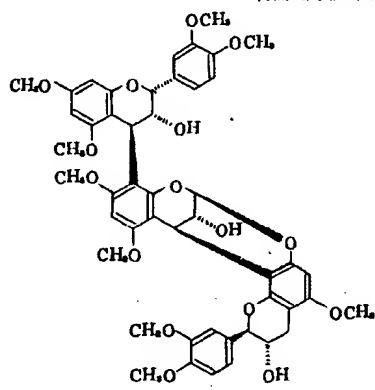
明細書の発明の詳細な説明の欄

6. 補正の内容

(1) 明細書第25頁下から111行目「実施例8」の前に、以

(1)

特開58-32075(13)



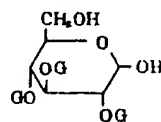
に訂正する。

(5)

下の文を挿入する。

「地榆から同様に、2,3,4-tri-O-galloyl glucose（収率0.001%）を得る。無色針状晶（結晶水）m.p. 183~184℃。

PMR（acetone d₆）ppm：3.50~4.18（m, α, β-C₆H₅-H），4.98~6.15（m, α, β-C₂,₃,₄-H），6.98~7.19（m, galloyl-H），α, βのmixtureのため、PMR未解析。



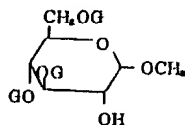
地榆から同様に Methyl 3,4,6-tri-O-galloyl glucose（収率0.004%）を得る。黄かっ色無定形粉末。

〔α〕_D²⁵ -5.27°（c=0.6, acetone）

PMR（acetone d₆）ppm 3.52（3H, s, OCH₃），3.69（1H, t, J=8Hz, C₆-H），4.15（1H, m, C₅-H），4.40（2H, m, C₃-H），4.58（1H, d, J=8Hz, C₁-H），5.37（1H, t, J=9Hz, C₄-H），5.56（1H, t, J=9Hz, C₂-H），7.04, 7.07,

(2)

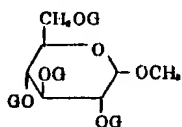
7.20 (each 2H, s, galloyl-H)。



地榆から同様に Methyl 2,3,4,6-tetra-O-galloyl glucose (収率 0.006%) を得る。無色無定形粉末。

$[\alpha]_D + 33.8^\circ$ (c = 0.94, acetone)

PMR (acetone- d_6) ppm: 3.50 (3H, s, OCH₃), 4.24~4.70 (3H, m, C_{2,3,4}-H), 4.95 (1H, d, J = 8Hz, C₁-H), 5.35 (1H, t, J = 8Hz, C₅-H), 5.55 (1H, t, J = 9Hz, C₆-H), 5.85 (1H, t, J = 9Hz, C₆-H), 6.96, 7.07, 7.09, 7.23 (each 2H, s, galloyl-H)

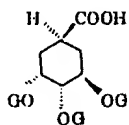


(2) 明細書第 26 頁最下行に、以下の文を挿入する。

「同様に、4,5-di-O-galloyl quinic acid

(3)

C₆, C₅-H), 4.53 (1H, sex, J = 8.6Hz, C₅-H), 5.17 (1H, dd, J = 9Hz, 3Hz, C₅-H), 7.08, 7.13 (each 2H, s, gall, H) CMR (acetone- d_6) ppm: 3.67 (C₄), 4.16 (C₂), 6.55 (C₃), 6.97 (C₆), 7.46 (C₁), 7.59 (C₄), 10.99 (gall, C₆, C₅×2), 12.13, 12.17 (gall, C₁), 13.83, 13.85 (gall, C₄), 14.55 (gall, C₅, C₆×2), 16.58, 16.61 (-COO-), 17.65 (-COOH)



以上

(5)

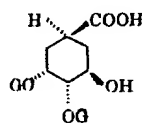
特開昭58-32875(14)

黄かっ色無定形粉末 (収率 0.005%) を得た。

$[\alpha]_D - 116.5^\circ$ (acetone, c = 0.36), MS m/s: 788 (M⁺)

PMR (acetone- d_6) ppm 2.25~2.76 (4H, m, C₂, C₆-H), 5.52 (1H, dd, J = 8.3Hz, C₅-H), 5.72~5.96 (2H, m, C₅, C₆-H), 7.05, 7.09, 7.16 (each 2H, s, galloyl-H)

CMR (acetone) ppm: 3.62 (t, C₅), 3.81 (t, C₆), 6.88 (d, C₅), 6.97 (d, C₆), 7.21 (d, C₄), 7.41 (s, C₁), 10.98 (d, gall, C₅, C₆×3), 12.04, 12.11 (s, gall, C₁×3), 13.87, 13.98 (s, gall, C₄×3), 14.55 (s, gall, C₅, C₆×3), 16.62 (s, -COO-×3), 17.62 (-COOH)



同様に、3,4,5-tri-O-galloyl quinic acid 無色無定形粉末 (収率 0.005%) を得た。

$[\alpha]_D - 35.5^\circ$ (acetone, c = 0.19)

PMR (acetone- d_6) ppm: 2.10~2.50 (4H, m,

(4)

手続補正書 (自発)

昭和57年3月-8日

特許庁長官 島田 春樹 殿

1. 事件の表示

昭和56年特許願第120372号

2. 発明の名称

タンニン

3. 補正をする者

事件との関係

特許出願人

住所 京都市南区吉祥院西ノ庄門口町14番地

名称 (415) 日本新薬株式会社

取締役社長 森下 弘

4. 代理人

居所 京都市南区吉祥院西ノ庄門口町14番地

日本新薬株式会社内

氏名 (6136) 弁理士

片岡

5. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄



6. 補正の内容

(1) 明細書第13頁実施例3の前に以下の文を挿入する。

「同様に、以下の物質を得た。

(収率 0.003%)

Cinnamannin II 黄かっ色無定形粉末

 $(\alpha)_D^{25} +102.1^\circ$ ($c=0.99$, acetone)PMR (acetone d_6) ppm: 2.85 (2H, m, C4-H), 4.10

(4H, br.s, C3',3'',3'''-H), 4.36 (1H, br.s, C3-H),

4.63, 4.68, 4.80 (4H in total, s, C4',4'',4'''-H), 4.96,

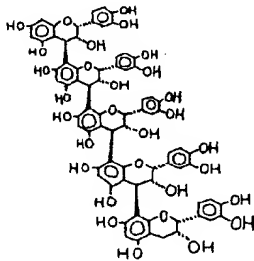
5.04, 5.20, 5.27 (5H in total, s, C2',2'',2'''-H) 6.04~

6.12 (6H, m, C6,6',6'',6'''-H), 6.60~7.24 (15H, m, arom-OH)

CMR (acetone d_6 + D₂O) ppm: 36.7 (C4',4'',4'''-C), 66.2

(C3), 72.2, 72.3, 72.5 (C3',3'',3'''-C), 76.2 (C2',2'',2'''-C)

), 78.6 (C2), 96.3, 96.9 (C6,6',6'',6'''-C)



2

手続補正書 (自発)

昭和57年9月28日

特許庁長官 若杉 和夫 殿

1. 事件の表示

昭和56年特許願第120372号

2. 発明の名称

タンニン

3. 補正をする者

事件との関係

特許出願人

住所 〒601 京都市南区吉祥院西ノ庄門口町14番地

名称 (415) 日本新薬株式会社

取締役社長 森下 弘

4. 代理人

居所 〒601 京都市南区吉祥院西ノ庄門口町14番地

日本新薬株式会社内

氏名 (6136) 弁理士 片岡 本

5. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄



1

(2) 明細書第36頁最下行に以下の文を挿入する。

「実施例14

クスノキ1.8kgをアセトン3ℓで温浸し、アセトンを留去後、
水に溶解し、酢酸エチル(1ℓ)で数回分配した。

以下実施例12と同様の方法により、以下の物質を得た。

(収率 0.033%)

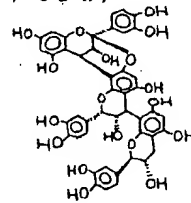
KUS-9 無色針状晶

融点 > 300℃ $(\alpha)_D^{18} +102.3^\circ$ ($c=0.99$, acetone)PMR (DMSO- d_6) ppm: 3.76 (2H, m, C3'-H), 3.80 (

1H, d, J=4Hz, C3''-H), 4.23 (1H, d, J=4Hz, C4''-H)

4.43 (1H, s, C4'-H), 4.84 (1H, d, J=8Hz, C2-H)

5.20 (1H, s, C2'-H)



3

以上

6. 補正の内容

(1) 明細書第36頁最終行のあとに以下の文を挿入する。

「実施例15

セイロン桂皮 20kg から前記と同様の方法により、
以下の物質を得た。① Compd I: 黄色粉末 $(\alpha)_D +70.3^\circ$ (acetone)
収率 (0.1%)PMR (DMSO- d_6 150℃) ppm: 2.75 (2H, m, C4-H)

3.75 (1H, br.s, C3-H), 3.98 (1H, s, C3'-H),

4.04 (1H, d, J=4Hz, C3''-H), 4.24 (1H, d, J=4Hz,

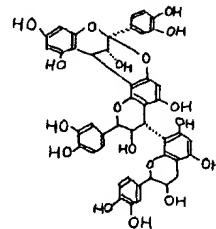
C4''-H), 4.40-4.76 (2H, m, C2,4'-H), 5.38 (1H,

s, C2'-H)

CMR (acetone d_6) ppm: 38.0 (C4',4''), 66.5 (C3,3')

), 71.6 (C3''), 78.2 (C2'), 79.8 (C2), 99.5,

96.2, 97.9, 99.4, 99.9 (C6,6',6'',6'''-C)



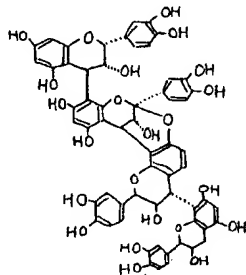
2

② Compd II 黄色粉末 ($\alpha_D +51.1^\circ$)

収率 (0.02%)

PMR (acetone d_6) ppm : 回転障害のため解析不能

CMR (acetone d_6) ppm : 36.4, 37.1 (C 4, 4', 4''), 66.5 (C 3, 3'), 71.3 (C 3''), 75.8 (C 2'), 77.9 (C 2'), 79.4 (C 2), 95.7, 96.2, 98.3, 99.5 (C 6, 6', 6'', 6'', 2'')




実施例 16




栗樹皮 2.13kg よりこれまでと同様の方法により以下の物質を得た。

① Compd XV hamamelitannin ($\alpha_D +30.2^\circ$ (H₂O))

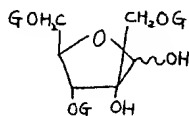
収率 (0.28%) 無色針状結晶 mp. 148 °C

3

97.9 (C 1- α), 102.7 (C 1- α), 110.0 ()

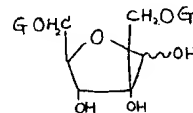
120.7 (), 139.4 (), 140.6 ()

167.5, 167.2, 167.0 (C=O)



以上

PMR (acetone d_6) ppm : 5.32, 5.38 (1H in total, each s, α C 1-H, β C 1-H), 7.14, 7.18 (each 2H, s, galloyl-H)



② Compd XVI 3,5,2'-tri-O-galloyl hamamelose.

収率 (0.007 %) 無色針状結晶 mp. 210 °C

($\alpha_D +29.0^\circ$ (acetone-H₂O))

PMR (acetone d_6) ppm : 5.20, 5.59 (1H in total, d, J=8Hz, C 3-H), 5.44, 5.48 (1H in total, s, α C 1-H, β C 1-H), 7.12, 7.16, 7.20 (each 2H, s, galloyl-H)

CMR (acetone d_6) ppm : 64.8, 66.3, 66.7, 67.0 (C 5- α , β , C 2'- α , β), 73.1 (C 3- α), 74.9 (C 3- α), 78.5 (C 2- α), 78.9 (C 4- α , β), 81.1 (C 2- β)

4